

Docket No. 217688US0/shb/atp

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Makoto WATANABE, et al.

GAU: 1755

SERIAL NO: 10/022,772

EXAMINER:

FILED: December 20, 2001

FOR: TRANSITION METAL COMPOUND, COORDINATIVE COMPOUND, CATALYST FOR POLYMERIZATION OF OLEFIN, AND PROCESS FOR POLYMERIZATION OF OLEFIN USING THE CATALYST

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number [US App No], filed [US App Dt], is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY

JAIPAN

APPLICATION NUMBER

2000-391840

MONTH/DAY/YEAR

December 20, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

WILLIAM E. BEAUMONT
REGISTRATION NUMBER 30,999

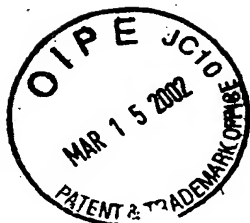
Morgan F. Oblon
Registration No. 24,618



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

#2
BT
03-25-02



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年12月20日

出願番号
Application Number:

特願2000-391840

[ST.10/C]:

[JP2000-391840]

出願人
Applicant(s):

東ソー株式会社

RECEIVED

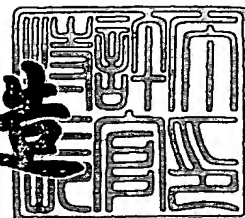
MAR 18 2002

TC 1700

2002年 1月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3115079

【書類名】 特許願

【整理番号】 PA211-0351

【提出日】 平成12年12月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 4/00
C08F 10/00

【発明の名称】 遷移金属化合物、オレフィン重合用触媒及びそれを用いたポリオレフィンの製造方法

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市別名6丁目9-30

【氏名】 渡辺 真人

【発明者】

【住所又は居所】 三重県桑名市星見ヶ丘1丁目905

【氏名】 岡田 隆志

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市三滝台3-10-12

【氏名】 佐藤 守彦

【特許出願人】

【識別番号】 000003300

【氏名又は名称】 東ソー株式会社

【代表者】 田代 圓

【電話番号】 (03)5427-5134

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003610

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

特2000-391840

【プルーフの要否】 要

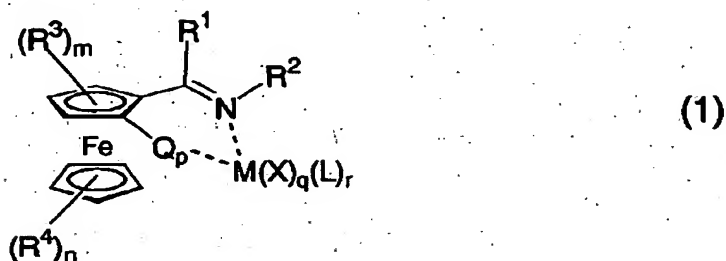
【書類名】 明細書

【発明の名称】 遷移金属化合物、オレフィン重合用触媒及びそれを用いたポリオレフィンの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)

【化1】



(ここで、Mは周期表3族～12族より選ばれる遷移金属原子であり、Xは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20の炭化水素基を有するアミノ基、炭素数1～20のスルホネート基、又はB, Al, P, Sbより選ばれる元素を含む非配位性アニオンを示し、qが2以上の時、Xは互いに同じでも異なってもよい。R¹は水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、フェロセニル基、又は置換フェロセニル基を示し、R²は水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、ケイ素原子、窒素原子、酸素原子若しくは硫黄原子を含む炭素数1～20炭化水素基、フェロセニル基、又は置換フェロセニル基を示し、Qは水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20の炭化水素基を有するシリル基、炭素数1～20の炭化水素基を有するホスフィノ基、炭素数1～20の炭化水素基を有するオキシ基、炭素数1～20の炭化水素基を有するチオ基、窒素原子、磷原子、酸素原子若しくは硫黄原子を含む炭化水素基、酸素、又は硫黄を示し、Qに配位性原子を含む場合、Mに配位結合することができる。R³は水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20の炭化水素基を有するシリル基を示し、mが2以上の時、R³は互いに同じでも異なってもよい。R⁴は水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20の炭化水素基を有するシリル基、炭素数1～20の炭化水素基を有するホスフィノ基、炭素数1～20の炭化水素基を有するオキシ基、炭

素数 1 ~ 2 0 の炭化水素基を有するチオ基、又は窒素原子、磷原子、酸素原子若しくは硫黄原子を含む炭化水素基を示し、 n が 2 以上の時、 R^4 は互いに同じでも異なっているもよい。 L は配位結合性化合物であり、 π 電子、エーテル、ニトリル、アミン、ホスフィンを示し、 X との結合を有することができる。 m は 1 ~ 4 の整数を示し、 n は 1 ~ 5 の整数を示す。 p は 0 又は 1 の整数を示し、 Q と M の結合は、 Q が酸素又は硫黄の時、シグマ結合を示す。 q は 1 ~ 3 の整数を示し、 r は 0 ~ 3 の整数を示す。)

で表される遷移金属化合物。

【請求項 2】一般式 (1) において、 M が Pd 又は Ni であることを特徴とする請求項 1 に記載の遷移金属化合物。

【請求項 3】(A) 請求項 1 乃至請求項 2 に記載の遷移金属化合物を構成成分としてなるオレフィン重合用触媒。

【請求項 4】(A) 請求項 1 乃至請求項 2 に記載の遷移金属化合物及び (B) 活性化助触媒を構成成分としてなるオレフィン重合用触媒。

【請求項 5】請求項 3 乃至請求項 4 に記載のオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うことを特徴とするポリオレフィンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、遷移金属化合物、遷移金属化合物を用いたオレフィン重合用触媒及びオレフィンの重合方法に関するものである。詳しくは、フェロセン構造を有する遷移金属化合物及びその遷移金属化合物をオレフィン重合用触媒の構成成分として用いることにより、ポリオレフィンを効率よく製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

シクロペンタジエニル誘導体を配位子として有する周期表 4 族の遷移金属化合物とアルミノキサンを組み合わせ用いた均一系オレフィン重合用触媒は高い活性を有しており、ポリオレフィンの製造に有用であることが知られている (特開

昭58-19309号公報など)。さらに、このようなシクロペンタジエニル基を有する有機金属錯体を触媒の構成成分としてオレフィン重合に用いると、得られるポリオレフィン分子は分子量分布が狭く、組成分布の均一な重合体であることが知られている。

【0003】

ところで、近年、より優れた均一系オレフィン重合用触媒を開発するために、シクロペンタジエニル環以外のヘテロ原子を配位子として用いた遷移金属化合物を均一系オレフィン重合用触媒の構成成分とする検討が活発に行われている。例えば、窒素原子を配位子に有する遷移金属化合物を用いたオレフィン重合用触媒に関して、特開平8-176217号公報、特開平8-245713号公報に、ジアルキルアミン配位子がチタン原子に結合したチタンアミド化合物を構成成分とするオレフィン重合用触媒が開示されている。さらに、特開平10-298216号公報には、架橋型の芳香族アミン化合物を配位子に有する遷移金属アミド化合物を触媒構成成分とするオレフィン重合用触媒が開示されている。

【0004】

窒素原子を配位子に有する遷移金属錯体をオレフィン重合に用いた検討は、学術的な観点からも多く行われており、例えば、D. H. McConvilleらは、J. Am. Chem. Soc., 118, 10008 (1996). 中で、 $[\text{ArN}(\text{CH}_2)_3\text{NAr}]\text{TiMe}_2$ で示されるジアミド錯体と $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ からなる触媒系を用いて、1-ヘキセンのリビング重合を行っている。また、R. R. Schrockらは、J. Am. Chem. Soc., 119, 3830 (1997). にて三座のジアミン錯体 $[(t\text{-BuN}-o\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{O}]\text{ZrMe}_2$ と $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ からなる触媒系を用いて、1-ヘキセンのリビング重合を行っている。さらに、Organometallic, 15, 562 (1996). やOrganometallics, 17, 308 (1998). には $[\text{Me}_2\text{NBCH}_2\text{CH}_2\text{NBMe}_2]^{2-}$ などのビス(ポリルアミド)構造を有する配位子を用いて4族遷移金属化合物の合成を行い、該遷移金属化合物がエチレン重合活性を有することが示されている。

【 0 0 0 5 】

また、最近、2座配位型のジイミンキレート型ニッケル錯体を触媒成分として用いることで、これまでのメタロセン触媒で製造できるポリオレフィンとは構造の異なる、数多くの分岐の入った構造を有するポリオレフィンを製造できることが報告されている。例えば、WO 9 6 / 2 3 0 1 0 号などがある。さらに、特定の構造を有するアルドイミン4族遷移金属錯体をオレフィン重合用触媒の構成成分として用いると、きわめて高い重合活性が発現することが開示・報告されている（例えば、EP 8 7 4 0 0 5（1998）、高分子討論会（1999）予稿集48巻8号1676頁）。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、新規なフェロセン構造を有する遷移金属化合物、ポリオレフィンを効率よく製造することが可能なオレフィン重合用触媒としての用途、及びそれを用いたポリオレフィンの製造方法を提供することにある。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を達成するため、鋭意検討の結果、フェロセン構造を有する遷移金属化合物を見出し、それ単独で、あるいは活性化助触媒を組み合わせることで、ポリオレフィンを効率よく製造できることを見出し、本発明を完成するに到った。すなわち、本発明は、フェロセン構造を有する遷移金属化合物、それを構成成分とするオレフィン重合用触媒を提供するものであり、さらに、前記オレフィン重合用触媒を用いてオレフィンの重合を行うことを特徴とするポリオレフィンの製造方法を提供するものである。

【 0 0 0 8 】

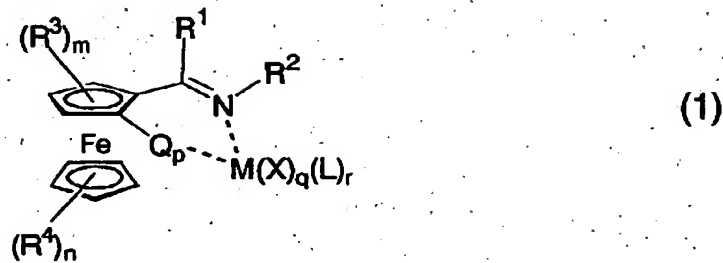
以下に本発明を詳細に説明する。

【 0 0 0 9 】

本発明の遷移金属化合物は、下記一般式（1）で表される。即ち、

【0010】

【化2】



【0011】

(ここで、Mは周期表3族～12族より選ばれる遷移金属原子であり、Xは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20の炭化水素基を有するアミノ基、炭素数1～20のスルホネート基、又はB, Al, P, Sbより選ばれる元素を含む非配位性アニオンを示し、qが2以上の時、Xは互いに同じでも異なってもよい。R¹は水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、フェロセニル基、又は置換フェロセニル基を示し、R²は水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、ケイ素原子、窒素原子、酸素原子若しくは硫黄原子を含む炭素数1～20炭化水素基、フェロセニル基、又は置換フェロセニル基を示し、Qは水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20の炭化水素基を有するシリル基、炭素数1～20の炭化水素基を有するホスフィノ基、炭素数1～20の炭化水素基を有するオキシ基、炭素数1～20の炭化水素基を有するチオ基、窒素原子、燐原子、酸素原子若しくは硫黄原子を含む炭化水素基、酸素、又は硫黄を示し、Qに配位性原子を含む場合、Mに配位結合することができる。R³は水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20の炭化水素基を有するシリル基を示し、mが2以上の時、R³は互いに同じでも異なってもよい。R⁴は水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20の炭化水素基を有するシリル基、炭素数1～20の炭化水素基を有するホスフィノ基、炭素数1～20の炭化水素基を有するオキシ基、炭素数1～20の炭化水素基を有するチオ基、又は窒素原子、燐原子、酸素原子若しくは硫黄原子を含む炭化水素基を示し、nが2以上の時、R⁴は互いに同じでも異なってもよい。Lは配位結合性化合物であり、π電子、エーテル、ニト

リル、アミン、ホスフィンを示し、Xとの結合を有することができる。mは1～4の整数を示し、nは1～5の整数を示す。pは0又は1の整数を示し、QとMの結合は、Qが酸素又は硫黄の時、シグマ結合を示す。qは1～3の整数を示し、rは0～3の整数を示す。）

で表される遷移金属化合物である。

【0012】

一般式(1)中、Mは周期表3族～12族より選ばれる遷移金属原子を示す。好ましくは、Pd、Ni、Co、Fe、Cr、Znであり、より好ましくは、Pd、Niである。

【0013】

Xは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20の炭化水素基を有するアミノ基、炭素数1～20のスルホネート基、又はB、Al、P、Sbより選ばれる元素を含む非配位性アニオンを示し、qは1～3の整数を示し、qが2以上の時、Xは互いに同じでも異なってもよい。Xのハロゲン原子の具体例は、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子である。炭素数1～20の炭化水素基の具体例は、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ベンジル基、アリル基、フェニル基等であり、炭素数1～20のアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、tert-ブトキシ基等を挙げることができる。炭素数1～20の炭化水素基を有するアミノ基の例は、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジベンジルアミノ基などのジアルキルアミノ基やジアリールアミノ基等であり、炭素数1～20のスルホネート基の例は、トリフルオロメタンスルホネート基、p-トルエンスルホネート基等であり、B、Al、P、Sbより選ばれる元素を含む非配位性アニオンの具体例としては、テトラキス{3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレートアニオン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートアニオン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネートアニオン、SbF₆アニオン、PF₆アニオンを挙げることができる。

【0014】

一般式(1)中の R^1 は水素原子、炭素数1~20の炭化水素基、フェロセニル基、又は置換フェロセニル基を示す。炭素数1~20の炭化水素の具体例として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ベンジル基、フェニル基、2-メチルフェニル基、ナフチル基等が挙げられ、置換フェロセニル基の具体例としては、メチルフェロセニル基、ジメチルフェロセニル基、tert-ブチルフェロセニル基等が挙げられる。

【0015】

一般式(1)中の R^2 は水素原子、炭素数1~20の炭化水素基、ケイ素原子、窒素原子、酸素原子若しくは硫黄原子を含む炭素数1~20の炭化水素基、フェロセニル基、又は置換フェロセニル基を示す。 R^2 の炭素数1~20の炭化水素基の具体例は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ベンジル基、フェニル基、2-メチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、2-イソプロピルフェニル基、2,6-ジイソプロピルフェニル基、メシチル基、ナフチル基、アダマンチル基等であり、ケイ素原子、窒素原子、酸素原子若しくは硫黄原子を含む炭素数1~20の炭化水素基の具体例は、2-(トリメチルシリル)フェニル基、2,6-ジ(トリメチルシリル)フェニル基、2-(ジメチルアミノメチル)フェニル基、2-(ジフェニルアミノメチル)フェニル基、2-(メトキシメチル)フェニル基、2-(フェノキシメチル)フェニル基、2-(メチルチオメチル)フェニル基、2-(フェニルチオメチル)フェニル基等であり、置換フェロセニル基の具体例としては、メチルフェロセニル基、ジメチルフェロセニル基、tert-ブチルフェロセニル基等を挙げることができる。

【0016】

一般式(1)中のQは水素原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20の炭化水素基を有するシリル基、炭素数1~20の炭化水素基を有するホスフィノ基、炭素数1~20の炭化水素基を有するオキシ基、炭素数1~20の炭化水素基を有するチオ基、窒素原子、燐原子、酸素原子若しくは硫黄原子を含む炭化水素基、酸素、又は硫黄を示し、Qに配位性原子を含む場合、遷移金属原子M

に配位結合することができる。Qの炭素数1～20の炭化水素基の具体例は、メチル基、エチル基、ブチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、フェニル基、2-メチルフェニル基等であり、炭素数1～20の炭化水素基を有するシリル基の具体例としては、トリメチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基等を挙げることができる。炭素数1～20の炭化水素基を有するホスフィノ基の例は、ジメチルホスフィノ基、ジ(シクロヘキシル)ホスフィノ基、ジ(tert-ブチル)ホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基等及びビス(ジイソプロピルアミノ)ホスフィノ基、ビス(ピロリジニル)ホスフィノ基、1-(N, N-ジメチル-2, 5-ジアザ-1-ホスフィノシクロペンチル)基、1-(N, N-ジフェニル-2, 5-ジアザ-1-ホスフィノシクロペンチル)基等のアザホスフィンであり、炭素数1～20の炭化水素基を有するオキシ基の具体例は、メチルオキシ基、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、ベンジルオキシ基等であり、炭素数1～20の炭化水素基を有するチオ基の具体例としては、メチルチオ基、フェニルチオ基、2-メチルフェニルチオ基等を挙げることができる。窒素原子、燐原子、酸素原子若しくは硫黄原子を含む炭化水素基の具体例としては、ジメチルアミノメチル基、1-(ジメチルアミノ)エチル基、ジフェニルアミノメチル基、フェニルメチルアミノメチル基、ジフェニルホスフィノメチル基、ジシクロヘキシルホスフィノメチル基、ジ(tert-ブチルホスフィノ)メチル基、メトキシメチル基、(1-メトキシメチル)エチル基、フェノキシメチル基、(2-メチルフェノキシ)メチル基、メチルチオメチル基、フェニルチオメチル基等を好適に挙げることができる。なお、Qが酸素又は硫黄である場合、Qは遷移金属原子Mにシグマ結合することができる。

【0017】

一般式(1)中の R^3 は水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20の炭化水素基を有するシリル基を示す。炭素数1～20の炭化水素基の具体例は、メチル基、エチル基、ブチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、フェニル基、2-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基等であり、炭素数1～20の炭化水素基を有するシリル基の具体例としては、トリメチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基等を挙げることが

できる。mは1～4の整数であり、mが2以上の時、それぞれ互いに同じでも異なっているもよい。

【0018】

一般式(1)中の $(R^4)_n$ のnは1～5の整数を示し、nが2以上の時、それぞれ互いに同じでも異なっているもよく、水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20の炭化水素基を有するシリル基、炭素数1～20の炭化水素基を有するホスフィノ基、炭素数1～20の炭化水素基を有するオキシ基、炭素数1～20の炭化水素基を有するチオ基、又は窒素原子、リン原子、酸素原子若しくは硫黄原子を含む炭化水素基を示す。 R^4 の炭素数1～20の炭化水素基の具体例は、メチル基、エチル基、ブチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、フェニル基、2-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基等であり、炭素数1～20の炭化水素基を有するシリル基の具体例としては、トリメチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基等を挙げることができる。炭素数1～20の炭化水素基を有するホスフィノ基の例は、ジメチルホスフィノ基、ジ(シクロヘキシル)ホスフィノ基、ジ(tert-ブチル)ホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基等であり、炭素数1～20の炭化水素基を有するオキシ基の具体例は、メチルオキシ基、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、ベンジルオキシ基等であり、炭素数1～20の炭化水素基を有するチオ基の具体例としては、メチルチオ基、フェニルチオ基、2-メチルフェニルチオ基等を挙げることができる。窒素原子、リン原子、酸素原子若しくは硫黄原子を含む炭化水素基の具体例としては、ジメチルアミノメチル基、1-(ジメチルアミノ)エチル基、ジフェニルアミノメチル基、フェニルメチルアミノメチル基、ジフェニルホスフィノメチル基、ジシクロヘキシルホスフィノメチル基、ジ(tert-ブチルホスフィノ)メチル基、メトキシメチル基、(1-メトキシメチル)エチル基、フェノキシメチル基、(2-メチルフェノキシ)メチル基、メチルチオメチル基、フェニルチオメチル基等を好適に挙げることができる。

【0019】

一般式(1)中のLは、 π 電子、エーテル、ニトリル、アミン、ホスフィンの配位結合性化合物であり、具体的にはエチレン、プロピレン、スチレン、ジメチ

ルエーテル、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、アセトニトリル、ベンゾニトリル、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N, N-ジメチルアニリン、N-メチルジフェニルアミン、トリフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン等である。rは0~2の整数を示す。

【0020】

一般式(1)中のXとLは結合を有することができ、その場合の具体的な例としては、 π -アリル基、1-メチル- π -アリル基、2-メチル- π -アリル基、1-フェニル- π -アリル基等を挙げることができる。

【0021】

本発明のフェロセン構造を有する遷移金属化合物の合成方法として、対応するフェロセン構造を有する配位子を合成した後、その配位子を用いて錯体を合成する方法が挙げられる。対応するフェロセン構造を有する配位子のうち、上下のCp環に置換基を有するフェロセン化合物を合成する方法として、例えば、J. Organomet. Chem.、1991年、412巻、381頁及びOrganometallics、1999年、18巻、1267頁に記載されているように、上下のCp環にホルミル基を導入し、アミンとの脱水縮合によりイミノ基を導入する方法を挙げることができる。また、同一のCp環に置換基を有するフェロセン化合物を合成する方法としては、例えば、Bull. Chem. Soc. Jpn.、1980年、53巻、1138頁及びJ. Org. Chem.、1997年、62巻、6733頁に記載されているように、各種のヘテロ原子を有する置換基を導入する方法を挙げることができる。さらに、これらの方法を組み合わせることにより、上下及び同一のCp環に多様な置換基を容易に導入することが可能である。また、J. Organomet. Chem.、2000年、598巻、365頁に記載されているように、置換シクロペンタジエニルアルカリ金属の特異的な反応を利用して、非対称なフェロセン構造を構築することもできる。

【0022】

該フェロセン配位子を有する遷移金属化合物を合成する方法として、既存の錯体合成反応で用いる方法をそのまま用いることが可能である。例えば、WO96

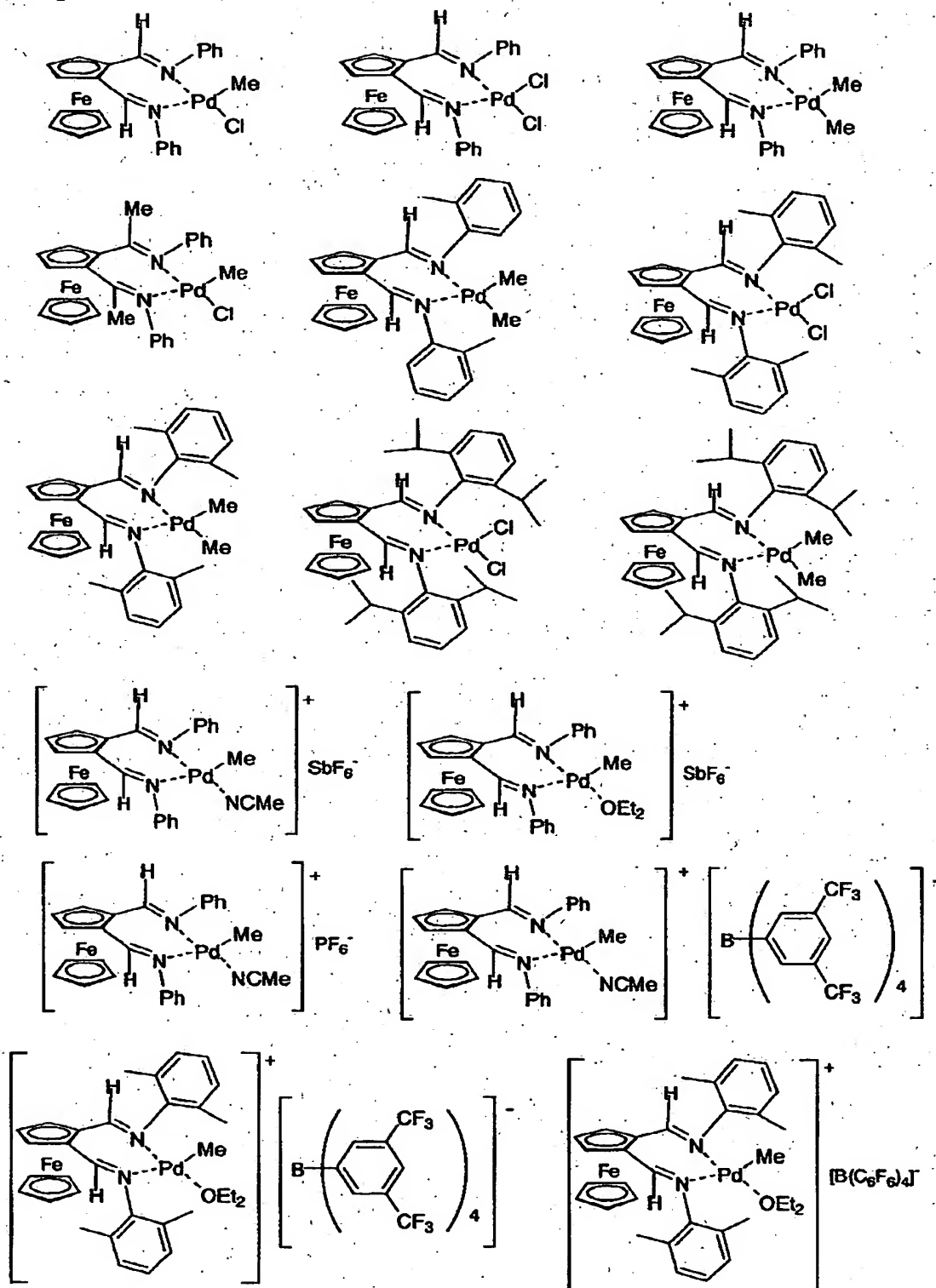
／23010号及びJ. Am. Chem. Soc.、1999年、121巻、8728頁に記載されている方法を用いることができる。なお、該フェロセン配位子を有する遷移金属化合物は、常法により単離した後、重合触媒に供することもできるし、単離することなく、*in-situ*で調製し、そのまま重合触媒として供することもできる。

【0023】

本発明のフェロセン配位子を有する遷移金属化合物の具体的な例としては、次のような遷移金属錯体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

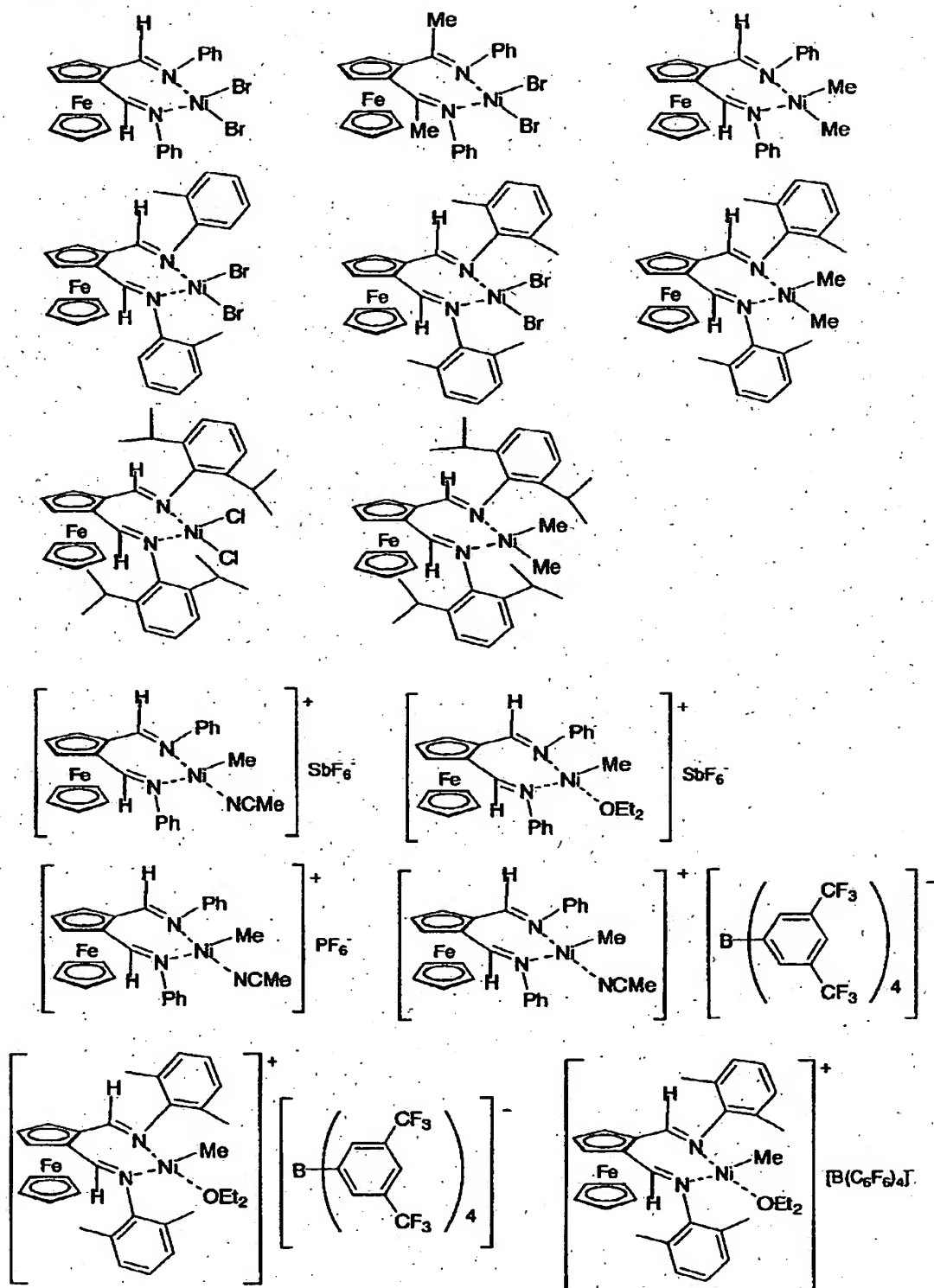
【0024】

【化3】



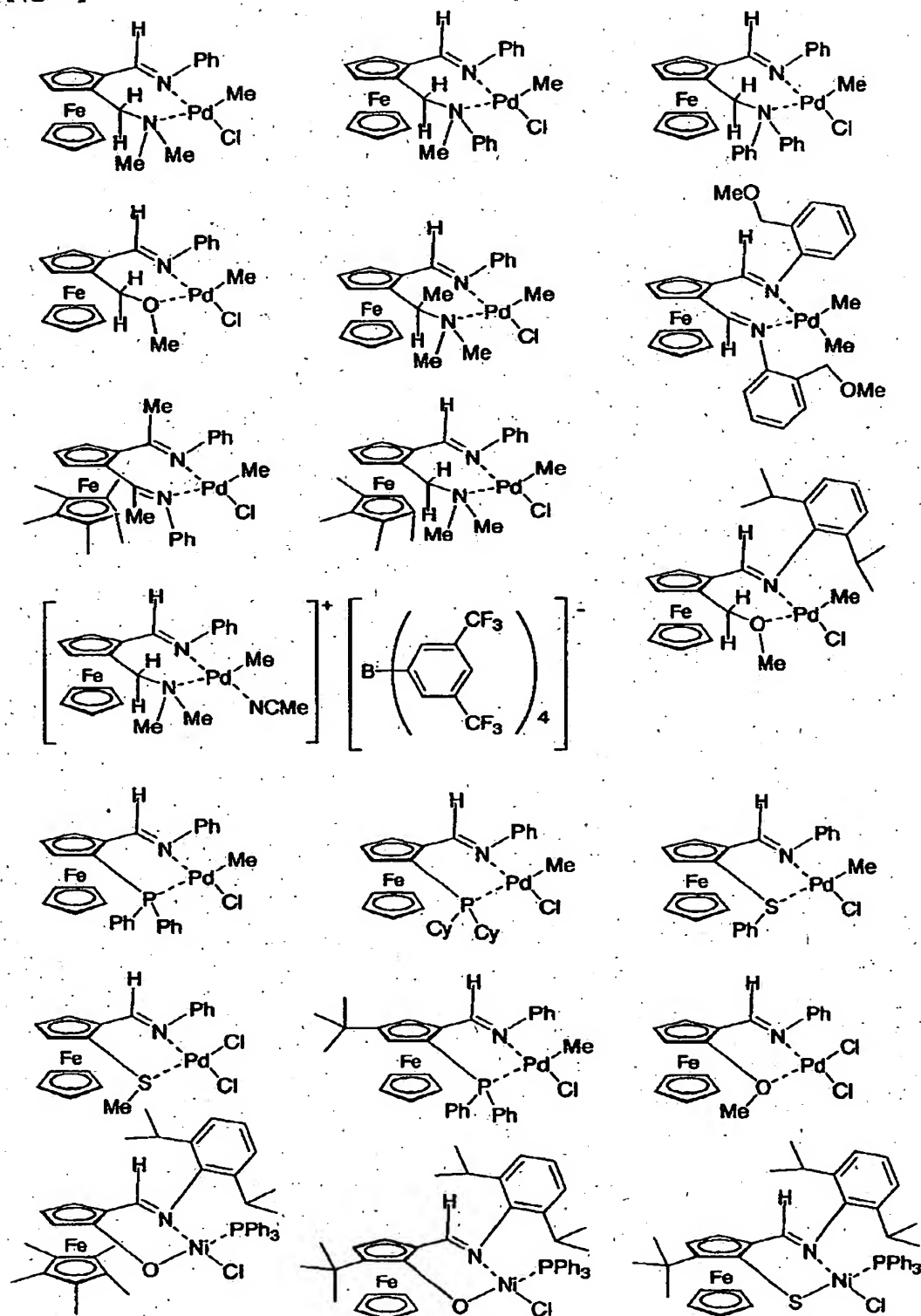
[0025]

【化4】



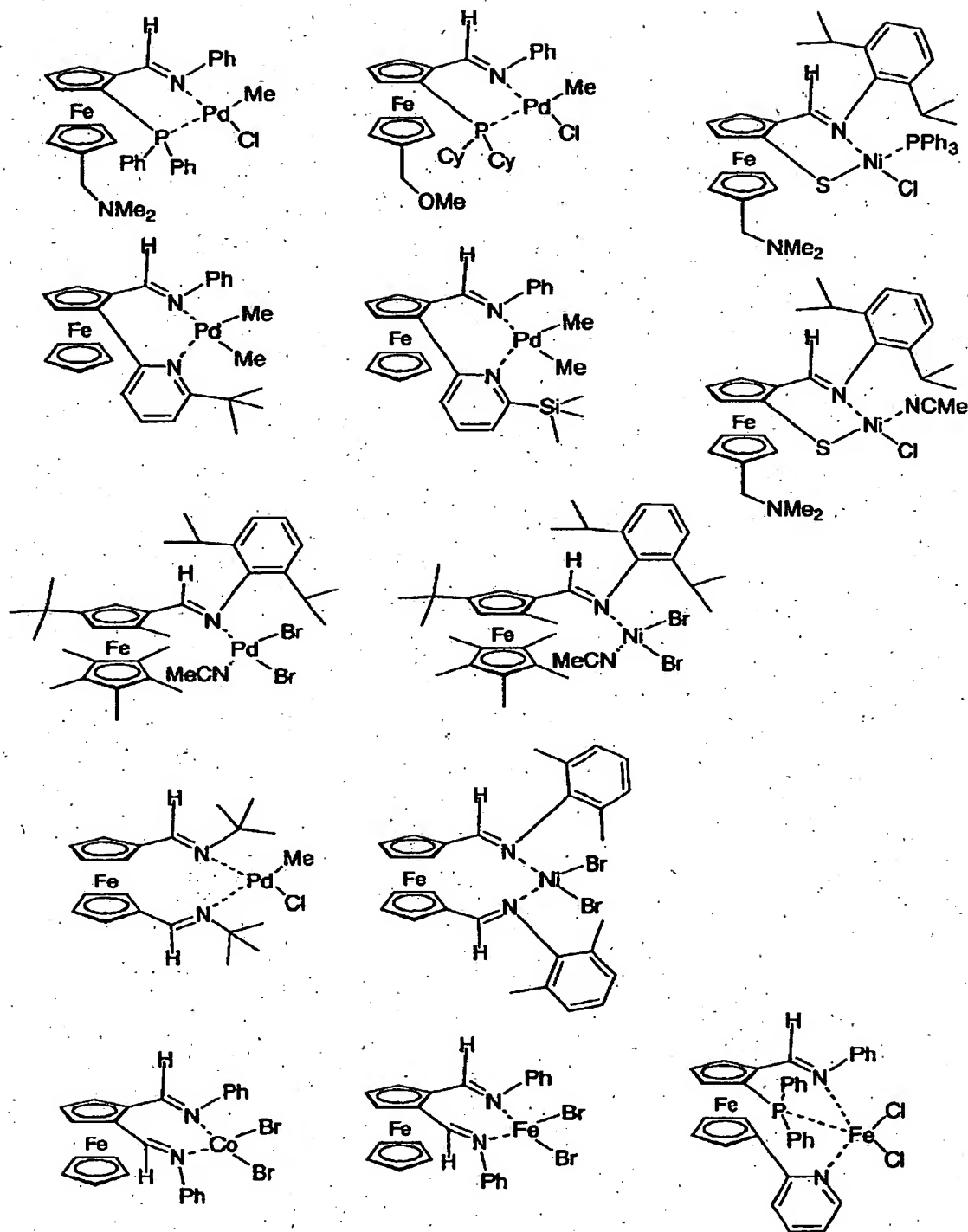
【0026】

【化5】



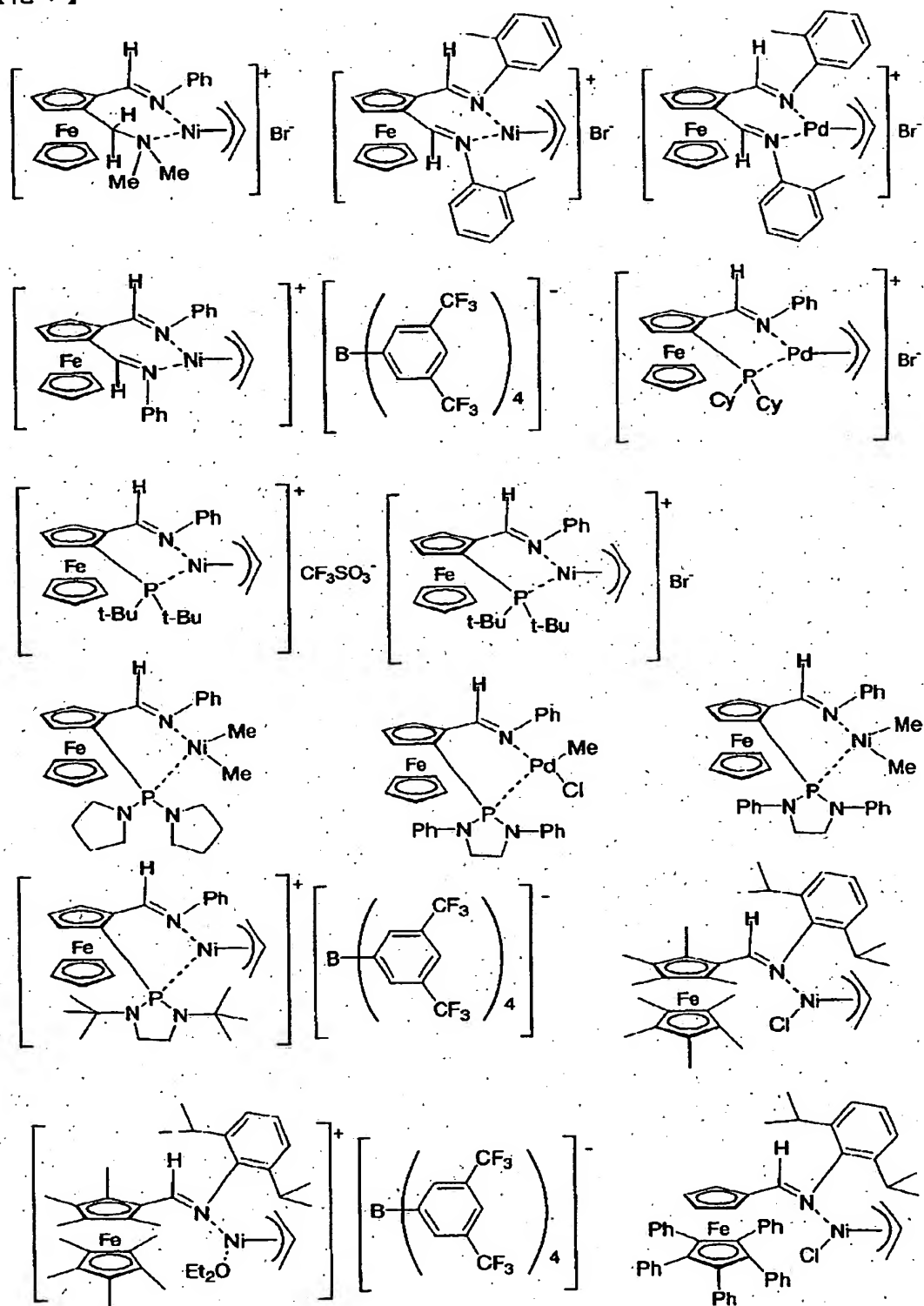
【0027】

【化6】



【0028】

【化7】



【 0 0 2 9 】

本発明におけるオレフィン重合用触媒の構成成分の一つである活性化助触媒（B）とは、該遷移金属化合物、又は該遷移金属化合物と有機金属化合物との反応生成物と作用若しくは反応することにより、オレフィンを重合することが可能な重合活性種を形成させる役割を持つ化合物を示している。活性化助触媒は、重合活性種を形成した後、生成した重合活性種に対して弱く配位又は相互作用するものの、該活性種と直接反応しない化合物を提供する化合物である。活性化助触媒の例として、近年、均一系オレフィン重合用触媒系の助触媒成分として多く用いられているアルキルアルミノキサンや、非配位性のアニオンを有するイオン化イオン性化合物、さらに、変性粘土化合物などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 3 0 】

例えば、活性化助触媒（B）がアルミノキサンである場合、その構造は下記一般式（2）及び／又は（3）

【 0 0 3 1 】

【化 8】



【 0 0 3 2 】

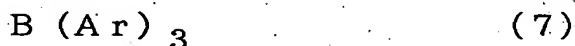
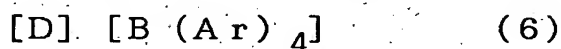
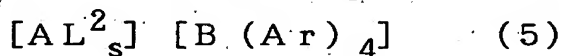
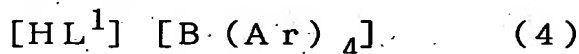
（式中、 R^5 は各々同一でも異なってもよく、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、tert-ブチル基などの炭素数1～20の炭化水素基である。また、 q は2～60の整数である。）

で表される化合物であることが望ましい。なお、アルミノキサンには少量の有機金属化合物が含まれていてもよい。

【0033】

活性化助触媒 (B) が非配位性のアニオンを有するイオン化イオン性化合物である場合、その構造は下記一般式 (4) で表されるプロトン酸、一般式 (5) で表されるイオン化イオン性化合物、一般式 (6) で表されるルイス酸、一般式 (7) で表されるルイス酸性化合物、 AgSbF_6 又は AgPF_6 のいずれかの構造を有する化合物であることが望ましい。

【0034】



(ここで、Hはプロトンであり、Bはホウ素原子又はアルミニウム原子である。 L^1 はルイス塩基、 L^2 はルイス塩基又はシクロペンタジエニル基である。Aはリチウム、鉄又は銀から選ばれる金属の陽イオンであり、Dはカルボニウムカチオン又はトロピリウムカチオンである。Arは炭素数6～20のハロゲン置換アール基である。sは0～2の整数である。)

一般式 (4) で表されるプロトン酸の具体例としては、ジエチルオキシニウムテトラキス {3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル} ボレート、ジエチルオキシニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、ジメチルオキシニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、テトラメチレンオキシニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、ヒドロニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N-ジメチルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリN-ブチルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、ジエチルオキシニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) アルミネート、ジメチルオキシニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) アルミネート、テトラメチレンオキシニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) アルミネート、ヒドロニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) アルミネート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) アルミネート、トリn-ブチルアンモニウムテトラキ

ス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0035】

一般式（5）で表されるイオン化イオン性化合物としては、具体的にはナトリウムテトラキス（3，5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）ボレート、リチウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、リチウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート等のリチウム塩、又はそのエーテル錯体、フェロセニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フェロセニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート等のフェロセニウム塩、シルバーテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、シルバーテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート等の銀塩等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0036】

一般式（6）で表されるルイス酸としては、具体的にはトリチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート、トロピリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トロピリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0037】

一般式（7）で表されるルイス酸性化合物の具体的な例としては、トリス（3，5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）ボラン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン、トリス（2，3，5，6-テトラフルオロフェニル）ボラン、トリス（2，3，4，5-テトラフェニルフェニル）ボラン、トリス（3，4，5-トリフルオロフェニル）ボラン、フェニルビス（パーフルオロフェニル）ボラン、トリス（3，4，5-トリフルオロフェニル）アルミニウム等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0038】

本発明のオレフィン重合用触媒の構成成分である活性化助触媒（B）が変性粘土化合物である場合、用いる粘土化合物はカチオン交換能を有するものが好まし

い。また、本発明において用いられる粘土化合物は、酸、アルカリによる処理、塩類処理及び有機化合物、無機化合物処理による複合体生成などの化学処理を行うことが好ましい。

【0039】

粘土化合物としては、天然に存在するカオリナイト、ディッカイト、ハロイサイト等のカオリン鉱物、モンモリロナイト、ヘクトライト、バイデライト、サポナイト、テニオライト、ソーコナイト等のスメクタイト族、白雲母、パラゴナイト、イライト等の雲母族、バーミキュライト族、マーガライト、クリントナイト等の脆雲母族、ドンバサイト、クッケアイト、クリノクロア等の縁泥石族、セピオライト・パリゴルスカイトなどや、人工合成された粘土化合物を挙げることができるが、これらに限定されない。

【0040】

化学処理に用いられる酸としては塩酸、硫酸、硝酸、酢酸等のブレンステッド酸が例示され、アルカリとしては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムが好ましく用いられる。塩類処理において用いられる化合物としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、塩化鉄、塩化アンモニウム等のイオン性ハロゲン化物；硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アルミニウム、硫酸アンモニウム等の硫酸塩；炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム等の炭酸塩；リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸アルミニウム、リン酸アンモニウム等のリン酸塩などの無機塩及び酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、シュウ酸カリウム、クエン酸ナトリウム、酒石酸ナトリウム等の有機酸塩などを挙げることができる。

【0041】

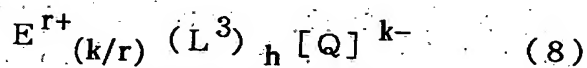
粘土化合物の有機複合体生成に用いられる有機化合物としては、オニウム塩や、トリチルクロライド、トロピリウムブロマイド等の炭素カチオンを生成するような化合物、フェロセニウム塩等の金属錯体カチオンを生成する錯体化合物が例示される。無機複合体生成に用いられる無機化合物としては、水酸化アルミニウム、水酸化ジルコニウム、水酸化クロム等の水酸化物陽イオンを生成する金属水酸化物等を挙げることができる。

【0042】

本発明において用いられる変性粘土化合物のうち特に好ましくは、粘土化合物中に存在する交換性カチオンである金属イオンを、特定の有機カチオン成分と交換した粘土化合物-有機イオン複合体である変性粘土化合物である。この変性粘土化合物に導入される有機カチオンとして、具体的にはブチルアンモニウム、ヘキシルアンモニウム、デシルアンモニウム、ドデシルアンモニウム、ジアミルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、N, N-ジメチルデシルアンモニウム等の脂肪族アンモニウムカチオン、アニリニウム、N-メチルアニリニウム、N, N-ジメチルアニリニウム、N-エチルアニリニウム、N, N-ジエチルアニリニウム、ベンジルアンモニウム、トリイジニウム、ジベンジルアンモニウム、トリベンジルアンモニウム、N, N, 2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウム等の芳香族アンモニウムカチオン等のアンモニウムイオン、あるいはジメチルオキシニウム、ジエチルオキシニウム等のオキシニウムイオンなどが例示されるが、これらに限定されるものではない。

【0043】

本発明のオレフィン重合用触媒の構成成分である活性化助触媒 (B) が電子移動を伴うトポタクティックな還元反応生成物である場合、その反応生成物は一般式 (8)



(式中、[Q] はホスト化合物であり、k は還元量であり、 E^{r+} は n 価のゲストカチオンであり、 L^3 はルイス塩基であり、h はルイス塩基量である。) で表される化合物を例示することができる。

【0044】

ここで、[Q] としては、3次元構造を有するホスト化合物、2次元構造を有するホスト化合物、1次元構造を有するホスト化合物及び分子性固体であるホスト化合物を例示することができる。

【0045】

3次元構造を有するホスト化合物としては、八硫化六モリブデン、五酸化二バナジウム、三酸化タングステン、二酸化チタン、二酸化バナジウム、二酸化クロ

ム、二酸化マンガン、二酸化タングステン、二酸化ルテニウム、二酸化オスミウム、二酸化イリジウムを例示することができる。

【0046】

2次元構造を有するホスト化合物としては、二硫化チタン、二硫化ジルコニウム、二硫化ハフニウム、二硫化バナジウム、二硫化ニオブ、二硫化タンタル、二硫化クロム、二硫化モリブデン、二硫化タングステン、二硫化レニウム、二硫化白金、二硫化スズ、二硫化鉛、三硫化リンマグネシウム、三硫化リンマンガン、タンタルスルフィドカーバイド、三酸化モリブデン、五酸化バナジウムゲル、グラファイト、ポリアセンを例示することができる。

【0047】

1次元構造を有するホスト化合物としては、三硫化チタン、三セレン化ニオブを例示することができる。

【0048】

分子性固体であるホスト化合物としては、テトラシアノキノジメタン、テトラチオフルバレンを例示することができる。

【0049】

さらに、[Q]としては、上記ホスト化合物を複数混合して用いることもできる。

【0050】

kは特に限定はないが、高い触媒活性でオレフィン重合体を製造することを目的に、好ましくは $0 < k \leq 3$ の範囲を用いることができる。さらに好ましくは $0 < k \leq 2$ の範囲を用いることができる。

【0051】

L^3 としては、 E^{r+} に配位可能なルイス塩基又はシクロペンタジエニル基を用いることができ、ルイス塩基としては、水、アミン化合物、窒素を含む複素環化合物、エチルエーテル若しくはn-ブチルエーテル等のエーテル類、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド若しくはN-メチルアセトアミド等のアミド類、メチルアルコール若しくはエチルアルコール等のアルコール類、1,2-ブタンジオール若しくは1,3-ブタンジオール等のジオール類を例示することができる。

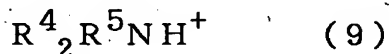
が、これらに限定されるものではない。これら2種以上を混合して用いることもできる。

【0052】

h は $0 \leq h \leq 10$ の範囲を用いることができる。

【0053】

E^{r+} としては、周期表1～14族の原子からなる群より選ばれる少なくとも1種の原子を含むカチオンを用いることができ、 r は $0 < r \leq 10$ の範囲を用いることができるが、高い触媒活性でオレフィン重合体を製造することを目的に、好ましくは、一般式(9)又は(10)



(式中、 $R^4_2R^5N$ はアミン化合物であり、 R^4 は各々独立して水素原子又は炭素数1～30の脂肪族炭化水素基であり、 R^5 は水素原子、炭素数1～30の脂肪族炭化水素基又は炭素数6～50の芳香族炭化水素基である。)



(式中、 $(R^6)^+$ は炭素数1～50のカルボニウムカチオン又はトロピリウムカチオンである。)

で表されるカチオンからなる群より選ばれる少なくとも1種のカチオンを用いることができる。

【0054】

$R^4_2R^5N$ で表されるアミン化合物としては、メチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、アリルアミン、*N*-メチルシクロヘキシルアミン、*N*, *N*-ジメチルオクチルアミン、*N*, *N*-ジメチルドデシルアミン、*N*, *N*-ジメチルオクタデシルアミン、*N*, *N*-ジオクタデシルメチルアミン、トリヘキシルアミン、トリイソオクチルアミン、トリドデシルアミン、*N*, *N*-ジメチルシクロヘキシルアミン等の脂肪族アミン、アニリン、*N*-メチルアニリン、*N*-エチルアニリン、*N*-アリルアニリン、*o*-トルイジン、*p*-トルイジン、*N*, *N*-ジメチルアニリン、*N*-メチル-*o*-トルイジン、*N*-メチル-*m*-トルイジン、*N*-エチル-*o*-トルイジン等の芳香族アミンを例示することができる。

【0055】

一般式(10)で表されるカチオンとしては、トリフェニルメチルカチオン、トロピリウムカチオンを例示することができる。

【0056】

本発明における触媒は、通常の重合方法、すなわちスラリー重合、気相重合、高压重合、溶液重合、塊状重合のいずれにも使用できる。本発明において重合とは、単独重合のみならず共重合も意味し、これら重合により得られるポリオレフィン、単独重合体のみならず共重合体も含む意味で用いられる。

【0057】

本発明のオレフィン重合用触媒においては、遷移金属化合物及び活性化助触媒と共に有機金属化合物を共存させることができる。該有機金属化合物は、重合系中に存在する触媒毒となる成分を不活性化する役割を持つと同時に、遷移金属化合物のアルキル体を形成させることが可能な化合物が好ましく、具体的にはメチルリチウム、*n*-ブチルリチウムなどのアルキルリチウム化合物、メチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムクロライド、イソプロピルマグネシウムクロライド、ベンジルマグネシウムクロライド、メチルマグネシウムブロマイド、エチルマグネシウムブロマイド、イソプロピルマグネシウムブロマイド、ベンジルマグネシウムブロマイドなどのグリニャール試薬、ジメチルマグネシウムなどのジアルキルマグネシウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛などのジアルキル亜鉛、トリメチルボラン、トリエチルボランなどのアルキルボラン、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのアルキルアルミニウム、メチルアルミノキサン、ブチルアルミノキサン、*tert*-ブチルアルミノキサンなどのアルキルアルミノキサンなどを挙げることができる。

【0058】

本発明において重合に供されるオレフィンは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン等の α -オレフィン、スチレン及びスチレン誘導体、ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、4-メチル-1,4-

ヘキサジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン等の共役及び非共役ジエン、シクロブテン、シクロヘキセン等の環状オレフィン、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビスクロ(2, 2, 1)-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸などの α , β -不飽和カルボン酸、及びこれらのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、カルシウム塩などの金属塩、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 t -ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n -プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 n -ブチル、メタクリル酸イソブチルなどの α , β -不飽和カルボン酸エステル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニルなどのビニルエステル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジル等の不飽和グリシジルエステル、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトンが挙げられ、さらにエチレンとプロピレン、エチレンと1-ブテン、エチレンと1-ヘキセン、エチレンと1-オクテン、エチレンと酢酸ビニル、エチレンとメタクリル酸メチル、エチレンとプロピレンとスチレン、エチレンと1-ヘキセンとスチレン、エチレンとプロピレンとエチリデンノルボルネンのように2種以上の成分を混合して重合することもできる。

【0059】

本発明におけるオレフィンの重合は、気相でも液相でも行うことができ、液相で行う場合、用いる溶媒は一般に用いられている有機溶媒であればいずれでもよく、具体的にはベンゼン、トルエン、キシレン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、ヘキサフルオロイソプロピルアルコール等が挙げられ、プロピレン、1-ブテン、1-オクテン、1-ヘキセンなどのオレフィンそれ自身を溶媒として用いることもできる。

【0060】

本発明の方法を用いてポリオレフィンを製造する上で、重合温度、重合時間、

重合圧力、モノマー濃度などの重合条件について特に制限はないが、重合温度は $-100 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、重合時間は 10 秒 \sim 20 時間、重合圧力は常圧 $\sim 3000 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ の範囲で行うことが好ましい。また、重合時に水素などを用いて分子量の調節を行うことも可能である。重合はバッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法でも行うことが可能であり、重合条件を変えて 2 段以上に分けて行うことも可能である。また、重合終了後に得られるポリオレフィン、従来既知の方法により重合溶媒から分離回収され、乾燥して得ることができる。

【0061】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例にのみ限定されるものではない。

【0062】

遷移金属化合物の合成は、シュレンクテクニック若しくはドライボックスを用いて行い、すべての操作をアルゴン又は窒素雰囲気下で行った。遷移金属化合物の調製に用いた溶媒は、全て公知の方法で脱酸素、脱水を行ったものを用いた。重合反応は 2 l オートクレーブを用い、エチレンガスを連続的に供給しながら所定の時間、所定の温度で行った。重合に用いた溶媒は、公知の方法にて脱酸素、脱水を行ったものを用いた。エチレンガスは重合グレードをそのまま用いた。

【0063】

実施例 1

錯体 A-1 の合成：

【配位子の合成】

J. Org. Chem.、1997 年、62 巻、6733 頁に記載されている方法に従い、1, 2-ジホルミルフェロセンを合成した。

【0064】

50 ml のシュレンクフラスコを窒素置換し、1, 2-ジホルミルフェロセン (625 mg, 2.58 mmol) を加え、エタノール 8 ml に溶解させた。アニリン (493 mg, 5.29 mmol) を加え、室温で終夜攪拌を行った。反応終了後、減圧下で溶媒を留去した後、得られた固体残渣にシクロヘキサン (2

0 ml) を加え、再結晶化を行った。析出した結晶をろ過し、減圧乾燥し、濃赤色固体 (620 mg, 1.58 mmol) を得た。収率 61%。

【0065】

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6) δ = 3.99 (s, 5H)、4.25 (t, J = 2.6 Hz, 1H)、5.02 (d, J = 2.6 Hz, 2H)、7.02–7.28 (m, 10H)、8.91 (s, 2H)。

MS m/z 392 (M^+)

50 ml のシュレンクフラスコを窒素置換し、(1, 5-シクロオクタジエン) PdMeCl (143 mg, 0.539 mmol) 及び上記で得られた配位子 (219 mg, 0.558 mmol) を加えた。トルエン (6 ml) を加え、室温で 20 時間攪拌した。得られた反応溶液を減圧濃縮し、トルエン (2 ml) で洗浄した。残渣を減圧乾燥し、錯体 A-1 の赤色固体 (254 mg, 0.497 mmol) を得た。収率 89%。

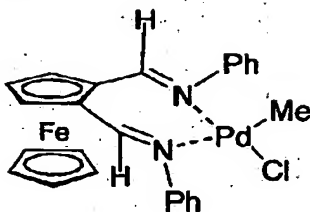
【0066】

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ = 0.14 (s, 3H)、4.39 (s, 5H)、5.12 (brs, 1H)、5.22 (brs, 2H)、7.10–7.55 (m, 6H)、7.65–7.83 (m, 4H)、8.56 (s, 1H)、8.59 (s, 1H)。

MS m/z 549 (M^+)

【0067】

【化9】



【0068】

実施例 2

錯体 A-2 の合成：

50 ml のシュレンクフラスコを窒素置換し、実施例 1 で得られた錯体 A-1

(204 mg、0.371 mmol) 及び AgSbF_6 (129 mg、0.375 mmol) を加えた。−50℃に冷却し、アセトニトリル (0.15 ml) 及びジクロロメタン (6 ml) からなる溶液を滴下した。4時間かけて−10℃まで昇温した後、得られたスラリー溶液をろ過し、さらにジクロロメタンで抽出した。合わせたジクロロメタン溶液を減圧濃縮した。固体残渣をジクロロメタン (4 ml) に溶解させた後、ペンタン (9 ml) を滴下した。上澄みを除去し、得られた残渣を減圧乾燥し、錯体A-2の濃赤色固体 (29.1 mg、0.368 mmol) を得た。収率99%。

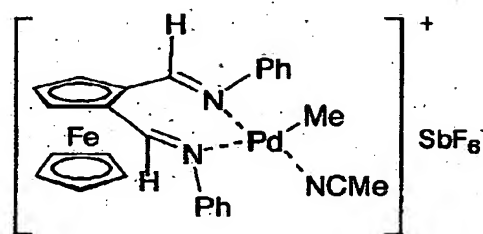
【0069】

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ = 0.33 (s, 3H)、1.95 (s, 3H)、4.47 (s, 5H)、5.28 (brs, 1H)、5.37 (brs, 1H)、5.45 (brs, 1H)、7.42–7.75 (m, 10H)、8.60 (s, 1H)、8.73 (s, 1H)

MS m/z 790 (M^+)

【0070】

【化10】



【0071】

実施例3

錯体A-3の合成：

50 mlのシュレンクフラスコを窒素置換し、実施例1で得られた錯体A-1 (90 mg、0.163 mmol) 及びナトリウムテトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート (165 mg、0.187 mmol) を加えた。−50℃に冷却し、アセトニトリル (0.09 ml) 及びジクロロメタン (5 ml) からなる溶液を滴下した。4時間かけて−10℃まで昇温した後

、得られたスラリー溶液をろ過し、さらにジクロロメタンで抽出し、合わせたジクロロメタン溶液を減圧濃縮した。残渣をジエチルエーテル (3 ml) に溶解後、ペンタン (4 ml) を添加した。上澄みを除去し、得られた残渣を減圧乾燥し、錯体 A-3 の濃赤色固体 (135 mg、0.095 mmol) を得た。収率 58%。

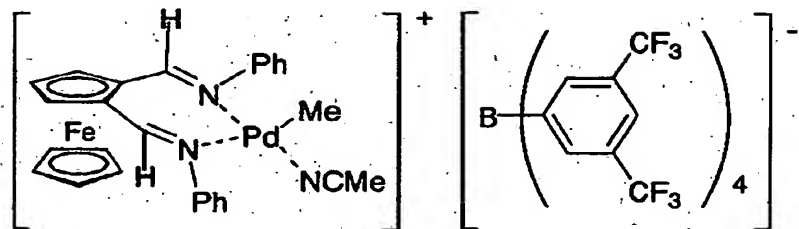
【0072】

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz、 CD_2Cl_2) δ = 0.34 (s, 3H)、1.90 (s, 3H)、4.47 (s, 5H)、5.25 (s, 1H)、5.49 (s, 1H)、5.64 (s, 1H)、7.40–7.67 (m, 10H)、7.58 (s, 4H)、7.73 (s, 8H)、8.58 (s, 1H)、8.69 (s, 1H)

MS m/z 1418 (M^+)

【0073】

【化11】



【0074】

実施例 4

錯体 A-4 の合成：

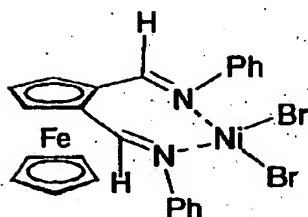
50 ml のシュレンクフラスコを窒素置換し、(ジメトキシエタン) NiBr_2 (115 mg、0.373 mmol) 及びジクロロメタン (3 ml) を加えた。この懸濁溶液に実施例 1 で合成した配位子 (153 mg、0.390 mmol) とジクロロメタン (5 ml) からなる溶液を添加した。室温で 3 時間攪拌後、ろ過し、ジクロロメタンで抽出し、合わせたジクロロメタン溶液を減圧濃縮した。残渣をシクロヘキサン (40 ml) で洗浄し、減圧乾燥し、錯体 A-4 の濃赤色固体 (213 mg、0.348 mmol) を得た。収率 93%。

【0075】

MS m/z 610 (M^+)

【0076】

【化12】



【0077】

実施例 5

錯体 B-1 の合成：

【配位子の合成】

J. Organomet. Chem.、1991年、412巻、381頁に記載されている方法に従い、1, 1'-ジホルミルフェロセンを合成した。

【0078】

50mlのシュレンクフラスコを窒素置換し、1, 1'-ジホルミルフェロセン (1.04g, 4.30mmol)、モレキュラーシーブス4A (5g)、トルエン8ml及びtert-ブチルアミン (1.26g, 17.2mmol)を加えた。室温で15時間攪拌後、揮発分を減圧留去した。ジエチルエーテル (20ml)で抽出し、減圧濃縮、乾燥し、茶色固体 (1.35g, 3.83mmol)を得た。収率89%。

【0079】

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz、 C_6D_6) δ =1.30 (s、1.8H)、4.12 (t、 J =2.2Hz、4H)、4.64 (t、 J =2.2Hz、4H)、8.05 (s、2H)

MS m/z 352 (M^+)

50mlのシュレンクフラスコを窒素置換し、(1, 5-シクロオクタジエン)PdMeCl (120mg, 0.452mmol)及び上記で得られた配位子

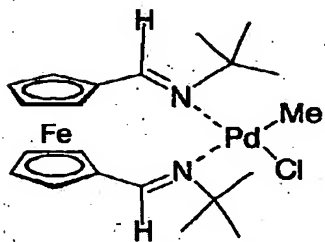
(156 mg、0.443 mmol)を加えた。トルエン (2.5 ml)を加え、室温で7時間攪拌した。得られたスラリー溶液をろ過し、トルエン (3 ml)で洗浄した。残渣を減圧乾燥し、錯体B-1のレンガ色固体 (135 mg、0.265 mmol)を得た。収率60%。

【0080】

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ = 0.55 (s, 3H)、1.72 (s, 18H)、4.55 (brs, 4H)、4.82 (brs, 2H)、6.02 (brs, 2H)、8.15 (s, 1H)、8.70 (brs, 1H)

【0081】

【化13】



【0082】

実施例6

錯体B-2の合成：

〔配位子の合成〕

50 mlのシュレンクフラスコを窒素置換し、1, 1'-ジホルミルフェロセン (1.00 g、4.13 mmol)、エタノール25 ml、2, 6-ジメチルアニリン (1.26 g、10.4 mmol) 及び酢酸 (10 mg)を加えた。加熱還流下で8時間攪拌後、揮発分を減圧留去した。ジエチルエーテル (90 ml)で抽出し、減圧濃縮した。得られた固体をヘキサン/トルエン (5/1)から再結晶化し、ろ過乾燥後、橙色固体 (0.90 g、2.00 mmol)を得た。収率49%。

【0083】

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6) δ = 2.20 (s, 12H)、4.23 (t, J = 2.2 Hz, 4H)、4.70 (t, J = 2.2 Hz, 4H)、6.

9.6 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.05 (d, $J=7.8$ Hz, 4H),
7.70 (s, 2H)

MS m/z 448 (M^+)

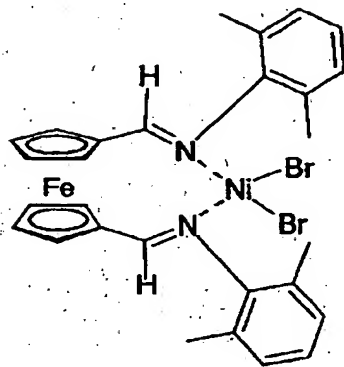
50 mlのシュレンクフラスコを窒素置換し、(ジメトキシエタン) $NiBr_2$ (148 mg, 0.479 mmol) 及びジクロロメタン (3 ml) を加えた。この懸濁溶液に上記で合成した配位子 (222 mg, 0.495 mmol) とジクロロメタン (5 ml) からなる溶液を添加した。室温で48時間攪拌後、ろ過し、ジクロロメタンで抽出し、合わせたジクロロメタン溶液を減圧濃縮した。残渣をトルエン (20 ml) で洗浄し、減圧乾燥し、錯体B-2の濃赤色固体 (142 mg, 0.213 mmol) を得た。収率45%。

【0084】

MS m/z 667 (M^+)

【0085】

【化14】



【0086】

実施例7

〔触媒溶液の調製〕

100 mlのシュレンクフラスコを窒素置換し、実施例4で合成した錯体A-4 (59 mg, 0.097 mmol) 及びトルエン (40 ml) を加え、30分間攪拌した。

【0087】

〔エチレン重合〕

21のオートクレープに、トルエン（500ml）及びメチルアルミノキサン（東ソー・アクソ（株）製 PMAO, 3.5ml、アルミニウム原子換算で10mmol）を充填した。オートクレープ内の温度を40℃とし、10kg/cm²Gのエチレンで加圧した。上記で得られた触媒溶液を圧入し、10kg/cm²Gの圧になるようにエチレンを連続的に供給しながら40℃で1時間重合を行った。得られた反応液を定法に従って処理し、液状の重合物12.8gを得た。

【0088】

【発明の効果】

本発明のフェロセン構造を有する遷移金属化合物は、合成が容易で、しかも各種の多様な置換基を有することができる。さらに、重合用触媒として、オレフィン重合に対して極めて有効であり、本触媒をオレフィン重合用触媒として用いることで、ポリオレフィンを効率よく製造することが可能である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポリオレフィンを効率よく製造する。

【解決手段】 特定のフェロセン構造を有する遷移金属化合物、又はそれと活性化助触媒を構成成分としてなるオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンを重合する。

【選択図】 選択図なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003300]

1. 変更年月日	1990年12月 2日
[変更理由]	住所変更
住 所	山口県新南陽市開成町4560番地
氏 名	東ソー株式会社